51648

Zur Konstitutionsbestimmung des Zingiberens.

(Darstellung eines neuen Sesquiterpens: Isozingiberen).

Von der

Königl. Preuss. Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation.

ACAD. LEOB.BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Arthur Becker**
aus Davos-Platz (Schweiz).

Referent: Professor Dr. phil. **F. W. Semmler.**
Korreferent: Professor Dr. phil. **A. Stock.**

Breslau
Druck und Verlag H. Fleischmann
1913.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545317_0090

Meiner lieben Frau.

Motto:

Ein guter Mensch, in seinem dunkeln Drange.
Ist sich des rechten Weges wohl bewusst.

Goethe, Faust, Prolog im Himmel).

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
I.	Einleitung	7
	1. Geschichtliches	7
	2. Einteilung der Sesquiterpene nach:	10
	a) Wallach,	10
	b) Schreiner und Kremers,	11
	c) F. W. Semmler.	14
II.	Theoretischer Teil.	19
	1. Bekannte Invertierungen in der Terpen- und Sesquiterpenreihe	19
	2. Invertierungsversuche und Reduktionen	25
	3. Oxydativer Abbau	30
	4. Polymerisierungsversuche mit der monocyklischen Zingiberenreihe	33
	5. Untersuchungen über die Zugehörigkeit der einzelnen Derivate zum monocyklischen oder bicyklischen Sesquiterpen	34
II.	Experimenteller Teil.	35
	1. Invertierung des monocyklischen Zingiberens [Isozingiberen (bicyklisch) $C_{15}H_{24}$ $\overline{\overline{2.}}$]	35
	2. Reduktionen der Zingiberene	38
	a) Darstellung eines partiellen Reduktionsproduktes $C_{15}H_{26}$ $\overline{\overline{2}}$ Dihydrozingiberen	38
	b) Darstellung eines vollständig hydrierten Zingiberens $C_{15}H_{30}$ Hexahydrozingiberen	39
	c) Vollständige Hydrierung des Isozingiberens $C_{15}H_{28}$ Tetrahydrozingiberen.	40
	3. Halogenwasserstoffanlagerungsprodukte der Zingiberene	41
	a) Monocyklisches Zingiberen.	41
	b) Bicyklisches Zingiberen.	42
	α) Isozingiberendihydrochlorid $C_{15}H_{24}2HCl$.	42
	β) Isozingiberendihydrobromid $C_{15}H_{24}2HBr$.	43
	4. Regenerierung des Isozingiberens $C_{15}H_{26}$ $\overline{\overline{2.}}$	43
	5. Kondensation von monocyklischem Zingiberen mit Isopren	44
	6. Ozonisierung des bicyklischen Isozingiberens	46
	7. Monocyklisches Zingiberennitrosit $C_{15}H_{24}N_2O_3$	51
IV.	Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.	52

Einleitung.

Die Sesquiterpene von der Formel $(C_5H_8)_3$ finden sich in vielen ätherischen Oelen und zwar in den Fraktionen vom Siedepunkt 250—280° bei gewöhnlichem Druck. Sie sind nur sehr schwer rein zu erhalten, meist nur nach sorgfältigem Durchfraktionieren unter vermindertem Druck. Konstitutionsaufklärungen in der Sespuiterpenreihe sind bisher nur in geringer Anzahl gelungen, beispielsweise beim Caryophyllen [1]) und Santalen [2]).

In der vorliegenden Arbeit wurde das im Ingberöl vorkommende Zingiberen untersucht und seine Konstitution aufzuklären versucht.

Das Ingberöl wird durch Wasserdampfdestillation des Rhizoms Zingiber offizinale Roscoe gewonnen. Geschichtlich wird es verhältnismässig spät erwähnt, zum ersten Mal in der „Spezereitaxe der Stadt Kopenhagen vom Jahre 1672 [3])."

Der erste, der sich mit der Untersuchung des Oeles befasste, war Papousek [4]) im Jahre 1852. Das Oel, das er durch Destillation des Ingbers mit Wasserdampf gewann, war gelb, roch intensiv, schmeckte brennend und gewürzig und zeigte einen Siedepunkt von 246° und eine Dichte von 0,893. Nach seiner Analyse hatte das Oel die Zusammensetzung $C_{80}\ H_{69}\ O_5 = C_{80}H_{64} + 5HO$. Beim Einleiten von

[1]) F. W. Semmler, Ber. 43, 3454, (1910). F. W. Semmler u. Mayer, Ber. 44, 3657, (1911), Ber. 45, 1389, (1912).

[2]) F. W. Semmler, Ber. 43, 1893 ff., (1910).

[3]) F. W. Semmler, Die Aetherischen Oele II, 439.

[4]) Ber. d. Wiener Akademie IX, 315, (1852), Ann. 84, 352, (1852).

Salzsäuregas in das Oel färbte es sich trotz guter Kühlung braun, und ergab nach dem Reinigen aus der Analyse eine Formel $C_{80}H_{67}Cl_3$. Papousek denkt sich den Aufbau dieser Formel wie folgt: $3(C_{20}H_{16}HCl) + C_{20}H_{16}$.

Bis zum Jahre 1881 finden wir in der Literatur keine weiteren Angaben über das Ingberoel. Erst Tresh[1]) arbeitete wieder über einen ätherischen Auszug und wies in demdelben ausser dem „flüchtigen" Oel und dem wirksam stechend riechenden Körper namentlich drei Harze und ein Terpen nach. Das eine neutral reagierende Harz gab beim Verschmelzen mit Aetzkali eine krystallisierbare Säure, in der der Forscher Protokatechinsäure vermutete. Die beiden anderen sauer reagierenden Harze lieferten ihm bei analoger Behandlung die gleiche Säure. In Bezug auf das Terpen gibt er an, dass seine Analysenresultate ihn auf eine Formel n $(C_{10}H_{18})$ leiteten. Beide Forscher erkannten in dem Oel noch nicht das Sesquiterpen.

Von späteren Arbeiten sind die von Bertram und Wahlbaum[2]) aus dem Jahre 1894 zu erwähnen. Die Forscher erhielten bei der fraktionierten Destillation des Ingeröls unter gewöhnlichem Druck in den Anteilen vom Siedepunkt 155—165° ein Terpen, das beim Behandeln mit Essigsäure und geringen Mengen 50%iger Schwefelsäure ein Acetat bildete, beim Verseifen Isoborneol vom Schmelzpunkt 212° lieferte und mit Bromal ein Additionsprodukt vom Schmelzpunkt 71° ergab; es war dies also Camphen. Ein festes Nitrosochlorid konnte ausdieser Fraktion nicht erhalten werden. In den Anteilen mit einem Siedepunkt von ca. 170° konnten sie durch Isolierung des Nitrits vom Schmelzpunkt 102° Phellandren nachweisen.

Bei der Untersuchung der Terpenfraktion des Ingberöls wiesen Schimmel & Co. [3]) im Jahre 1905 Cineol, Citral und Borneol nach, vielleicht auch Geraniol. Das Cineol wiesen sie durch seine Jodolverbindung nach

[1]) Pharm. Journ. and Transact. (3) 610, 721. Arch. Pharm. (3) 20, 372. Pharm. Journ. London III, 12, 243, (1881). C. C. 1882, 539.

[2]) Journ. f. prakt. Ch. II. Folge 49, 18, (1894).

[3]) Ber. Schimmel & Co. Oktober 1905, 34.

(Schmelzpunkt 112°). Das Borneol bestimmten sie durch seine Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther einen Schmelzpunkt von 204° hatten. Ebenso stellten sie Bornylphtalestersäure mit dem Schmelzpunkt 164° dar. Das Citral erhielten sie durch Ausschütteln der Fraktionen von 90—122° bei 5 mm Druck mit Natriumbisulfitlauge in Form seiner festen Bisulfitverbindung und spalteten aus letzterer mit Soda die bei 197° schmelzende Citryl-β-naphtocinchoninsäure ab.

„Ueber das Sesquiterpen des Ingberöls“ [1]) arbeiteten von Soden und Rojahn im Jahre 1900. Sie fraktionierten hierzu das Ingberöl im Vakuum und verseiften die bei 120—125° bei 8—10 mm Druck übergehenden wenig ingberartig riechenden Anteile mit Aetzkali und fraktionierten wieder. Die Hauptfraktion hatte einen einheitlichen Kochpunkt, stellte ein farbloses fast geruchloses Oel von auffallend niedriger Dichte $d_{15} = 0{,}872$, $\alpha_d = -69°$ (100 mm Rohr) Kp. = 269—270°, $Kp._{14} = 134°$ dar.

Das Sesquiterpen erwies sich als leicht löslich in Aether, Petroläther, Benzol und absolutem Alkohol. Sie erhielten mit 4 Br ein flüssiges Tetrabromid, mit HBr und HCl ebenfalls flüssige Additionsprodukte und konnten weder ein Nitrosochlorid noch ein Nitrosat darstellen. Sie wiesen in den Vorläufen noch geringe Mengen aldehydartiger Substanzen (Fettaldehyde ?) nach.

Die neuesten Arbeiten sind von Schreiner und Kremers [2]) aus dem Jahre 1901. Entgegen den Untersuchungen von von Soden und Rojahn gelang es den beiden Forschern ein festes Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 169° beim Arbeiten in Eisessiglösung und Einleiten von trockenem Salzsäuregas zu erhalten. Die Chlorbestimmung lieferte Werte, die auf eine Formel $C_{15}H_{24}2HCl$ und nicht, wie zu erwarten, auf $C_{15}H_{24}3HCl$ hindeuteten. Auch gelang es ihnen ein Nitrosochlorid $C_{15}H_{24}NOCl$ vom Schmelz-

[1]) Pharm. Ztg. 45,414, (1900). C. C. 1902, II, 97.

[2]) Pharm. Arch. 4, 90—95, (1901). C. C. 1901, II, 545; Pharm. Arch. 4, 141—165, C. C. 1901, II, 1226 u. C. C. 1902, I, 41.

punkt 96—97° zu gewinnen, als sie in einer Eisessiglösung mit Aethylnitrit und einer Lösung von Salzsäuregas in Eisessig unter sorgfältigstem Kühlen arbeiteten. Sie isolierten ebenfalls ein Zingiberennitrosit $C_{15}H_{24}N_2O_3$ vom Schmelzpunkt 97—98° und arbeiteten, um zu dieser Verbindung zu kommen, in Petroläther-Lösung mit einer gesättigten Natriumnitritlösung und Eisessig gleichfalls bei möglichst niedriger Temperatur. Die Analyse des Nitrosites ergab für den Stickstoffgehalt 10,12% und 9,96%, während die Theorie 10,03% verlangt. Das Zingiberennitrosat $C_{15}H_{24}N_2O_4$ (Schmelzpunkt 86—88°) erhielten sie, als sie, statt mit Salzsäuregas-Eisessig zu arbeiten, Salpetersäure-Eisessig anwandten. In ihrer Abhandlung fehlen allerdings sowohl für das Nitrosochlorid wie für das Nitrosat die Analysen.

Bis zu diesen war es nur Wallach[1]) gewesen, der eine Klassifikation der Sesquiterpene analog der der Terpene nach dem Gesichtspunkte der Anzahl doppelter Bindungen vorgenommen hatte. Wallach teilte die Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{15}H_{24}$ in zwei grosse Gruppen ein:

1. Solche, welche zwei Aethylenbindungen enthielten,
2. solche, welche eine Aethylenbindung enthielten.

Es war dies im Jahre 1892, wo allerdings erst zwei Sesquiterpene mit einiger Sicherheit charakterisiert waren, nämlich das Cadinen und das Caryophyllen. Bei ersterem stand fest, dass es nach diesem Einteilungsmodus in die erste Gruppe gehöre, da sowohl die Molekularrefraktion als auch die Isolierung des Dihydrochlorides für zwei Doppelbindungen im Molekül dieses Sesquiterpens sprachen. Das Caryophyllen dagegen gab ein gesättigtes Monohydrat und so war Wallach nicht abgeneigt, dieses als einen Repräsentanten der zweiten Gruppe seines Systems anzusprechen, falls keine Umlagerung stattfindet.

Inzwischen ist allerdings durch die Arbeiten von Semmler und Mayer[2]) unzweideutig das Caryophyllen als ein bicyklisches Sesquiterpen mit 2 Doppelbindungen erkannt worden.

[1]) Ann. 271, 296, (1892).

[2]) Ber 43, 3451, (1910); Ber 44, 3657, (1911); Ber. 45, 1889, (1912).

Auf Grund ihrer Arbeiten konnten Schreiner und Kremers[1]) dadurch, dass die Terpene und ihre Abkömmlinge ziemlich weitgehend aufgeklärt waren, eine Einteilung auf dem Gebiete der Sesquiterpene vornehmen.

Durch zunächst rein theoretische Betrachtungen an der kettenförmigen Anordnung der gesättigten Verbindung $C_{15}H_{32}$ ergab sich, dass in den Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$ 8 H-Atome fehlen mussten, mithin möglicherweise 4 Doppelbindungen vorhanden sein konnten. Fehlte an je zwei benachbarten C-Atomen ein H-Atom, so blieb die kettenförmige Anordnung dieser Sesquiterpene bestehen, fehlten hingegen die H-Atome nicht an benachbarten C-Atomen, so mussten die freien Valenzen dieser C-Atome an Stelle einer doppelten Bindung eine Ringbildung zustande bringen. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, mussten die Sesquiterpene sich in 5 Gruppen einteilen lassen:

1. kettenförmige Anordnung der C-Atome mit 4 Doppelbindungen,
2. monocyklische Anordnung der C-Atome mit 3 Doppelbindungen,
3. bicyklische Anordnung der C-Atome mit 2 Doppelbindungen,
4. tricyklische Anordnung der C-Atome mit 1 Doppelbindung,
5. tetracyklische Anordnung der C-Atome ohne Doppelbindung.

Die Variationsmöglichkeiten dieser Verbindungen, welche sich aus der verschiedenen ringförmigen Anordnung im Zusammenhang mit der ebenso grossen Manigfaltigkeit der Lagen doppelter Bindungen ergeben, sind äusserst zahlreich, werden aber in Wirklichkeit, wie das schon bei anderen Isomeriemöglichkeiten in der organischen Chemie der Fall ist, nicht in der Natur vorkommen.

Nach dieser Klassifizierung der Sesquiterpene gehört das Zingiberen zu den monocyklischen Verbindungen mit 3 Doppelbindungen, also in die Gruppe 2.

---

[1]) Pharm. Arch. 4. 149, (1901).

Als Schreiner und Kremers ein Rohöl des Ingbers von den Daten d_{20}=0,8783, α_d = — 39,1° im Vakuum fraktionierten, erhielten sie als Sesquiterpenfraktion ein Oel von folgenden Daten: Sdp_{32} = 150-162°, d_{20}=0,8768, α_d = — 60,2°. Diese Fraktion, die den weitaus grössten Teil der Destillate ausmachte, wurde in zwei Teile geteilt, deren einer auf folgende Weise gereinigt wurde. Nach einhalbstündigem Kochen mit 2 ½ % alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad wurde das Oel in Wasser gegossen, mit Wasser gewaschen und einer Dampfdestillation unterworfen. Das abgetrennte Destillat trockneten sie mit festem Aetzkali und zerlegten es schliesslich im Vakuum in folgende 5 Fraktionen [1]):

Fraktion	Sdp_{32}	Dichte	d_{100}	n_d
1.	—158°	0.8757	—57.8°	—
2.	158—160°	0.8756	64.1°	—
3.	160—161°	0.8731	—64.1°	1.49399
4.	161—162°	0.8733	—64.1°	1.49456
5.	162—166°	0.8786	—61.4°	—

Als sie dann den nicht gereinigten Teil der Sesquiterpenfraktion ebenfalls im Vakuum destillierten, erhielten sie folgendes [2]):

Fraktion	Sdp_{32}	Dichte	d_{100}	n_d
1.	—158°	0.8782	—53.0°	—
2.	158—160°	0.8759	—63.4°	—
3.	160—161°	0.8741	—64.1°	1,49409
4.	161—162°	0.8740	—64.1°	1,49428
5.	162—167°	0.8807	—61.1°	—

In beiden Fällen hat die Fraktion 3) und 4), abgesehen davon, dass die spezifischen Gewichte und optischen Drehungen sehr nahe bei einander lagen, auch noch eine niedrigere Dichte, als die vorhergehenden und nachfolgenden Fraktionen 1, 2

[1]) Pharm. Arch. 4. 158, (1901)
[2]) Pharm. Arch. 4. 159, (1901).

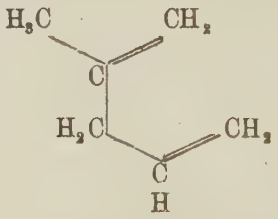
und 5. Die Berechnung der Molekularrefraktion an Hand dieser Daten ergab ihnen das Inkrement für 3 Doppelbindungen.

Den Grund, dass sie aus dem Zingiberen kein Trihydrochlorid, wie aus den 3 Doppelbindungen zu erwarten war, erhielten, sondern nur das Dihydrochlorid, suchten sie darin, dass sich im allgemeinen ein Mono- bezw. Dihydrohalogenprodukt leichter bilden wird, als die Trihydrohalogenanlagerung, wenn letztere überhaupt möglich ist. Hier lag aber, wie ich später zeigen werde, ein Trugschluss vor, wodurch auch die anderen Schlüsse von Schreiner und Kremers an Beweiskraft leiden.

Aus all dem bisher Gesagten erkennt man, dass chemisch über das Zingiberen sehr wenig bekannt ist, dass ferner die physikalisch-chemischen Daten verschiedene Werte aufweisen, und dass nicht bekannt ist, ob überhaupt die Derivate zum Zingiberen gehören oder nicht.

Die Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung der Sesquiterpene liegt, wie schon eingangs erwähnt, darin, dass es sehr schwer ist, selbst durch noch so sorgfältiges Durchfraktionieren eines ätherischen Oels ganz reine Körper und nicht Gemische zu erhalten. Ausserdem sind die vielen Fehlschlüsse in der Terpenchemie dadurch begangen worden, dass die Anwendung der allgemeinen organischen Untersuchungsmethoden der aliphatischen und aromatischen Reihe nicht gelangen, denn in der hydroaromatischen Chemie, wozu man die Terpene und Sesquiterpene rechnet, macht die Umlagerungsfähigkeit der Verbindungen diese Methoden unbrauchbar. Eine Entwickelung in der Terpenchemie trat ein, als man Methoden ausarbeitete, die eine Umlagerung so gut wie unmöglich machten. Das war besonders der Fall, als zur Charakterisierung und Identifizierung solcher Verbindungen die physikalischen Untersuchungsmethoden in Anwendung kamen, welche auch dann geholfen haben, wenn die chemischen Reaktionen eine doppelte Auffassung zuliessen. Als Beispiel sei erwähnt das Pinen- und Limonendihydrochlorid. Mit Hilfe dieser Methoden und besonders durch

Berechnung der Molekularrefraktion konnte die Konstitution ganzer Klassen von Verbindungen erschlossen werden. Wir verdanken dies in erster Linie den Arbeiten Semmlers[1]), der auch eine neue Einteilung der Sesquiterpene, die jedoch erst weiter unten besprochen werden soll, auf Grund physikalischer Daten vornahm. Für die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe sind diese physikalischen Untersuchungen ganz besonders deshalb wichtig, weil noch kein Gruppenreagens dieser Körperklassen existiert, und ihre Trennung sehr schwer, häufig garnicht durchführbar ist. Es ist also die Bestimmung physikalischer Konstanten mit das beste und einfachste Mittel zur Identifizierung und Konstitutionsermittelung der hydroaromatischen Körper, besonders deshalb, weil der Wert solcher Konstanten nur vom Skelett der Verbindungen abhängt und durch keine der anderen Atomgruppen, wie z. B. OH, COOH, COH beeinflusst wird. Auf Grund solcher Erwägungen und einer Anhäufung eines umfangreichen Untersuchungsmaterials kommen Semmler[2]) und seine Mitarbeiter, entgegen der üblichen Auffassung, zu der unten stehenden Einteilung der Sesquiterpene und -terpenalkohole und sehen hierbei alle diese Verbindungen als Derivate des Isoprens C_5H_8 an:



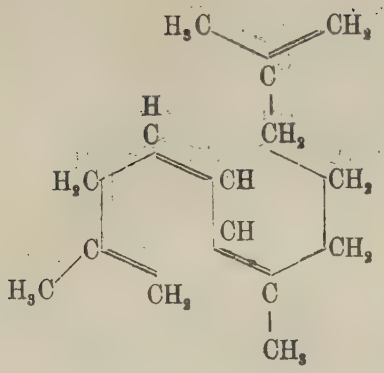
1. Aliphatische Sesquiterpene: Hierher ist das leichte Sesquiterpen des Citronellaöls zu rechnen, Volumgewicht ca. 0,855.

Einem derartigen Sesquiterpen kommt vielleicht folgende Konstitution zu:

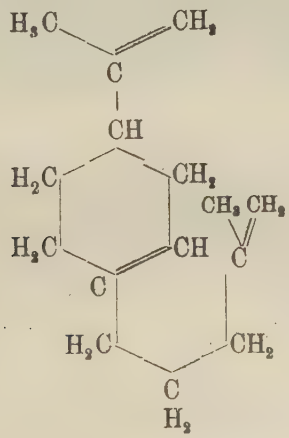
---

[1]) Ber. 43, 1893 ff., (1910).

[2]) Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole von Prof Dr. F. W. Semmler, Breslau 1910.

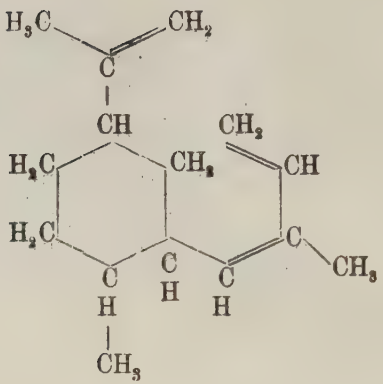


2. Monocyklische Sesquiterpene: Hierher gehört z. B. das Limen, Zingiberen, Carlinen usw. Volumgewicht ca. 0,872. Für das Limen kann man folgende Formel ins Auge fassen:



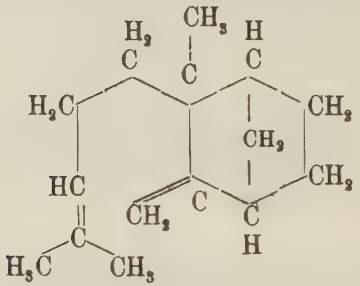
Die Regenerierung aus dem festen Trihydrochlorid spricht für diese oder eine ähnliche Konstitution.

Auch für das Zingiberen würde nach meinen neuen Untersuchungen ein ganz ähnliches Formelbild gebraucht werden können, etwa:

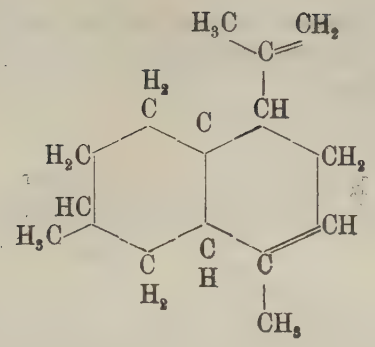


3. Bicyklische Sesquiterpene:

A) Bicyklische Sesquiterpene, denen bicyklische Systeme der Terpene $C_{10}H_{16}$ zu Grunde liegen, z. B. der Tanaceten-, Pinen-, Bornylen-, Camphen- resp. Fenchentypus usw. Hierher müssen wir einen sehr grossen Teil der Sesquiterpene mit Volumgewicht von ca. 0,90 rechnen, z. B. das bicyklische Santalen, die bicyklischen Caryophyllene, Guajen, Humulen usw. gehören hierher. Einen derartigen Typus haben wir ev. im bicyklischen Santalen (Camphentypus):

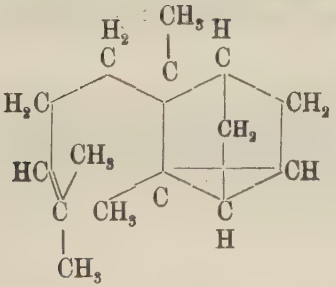


B) Bicyklische Sesquiterpene, die einen hydrierten Naphtalinring aufweisen; als typisches Beispiel dürfte hier vielleicht das Cadinen in Betracht kommen; das spezifische Gewicht dieser Sesquiterpene liegt bei 20° bei ca. 0,916; folgende oder eine ähnliche Konstitution kommt für diesen Typus in Betracht:



4. Tricyklische Sesquiterpene:

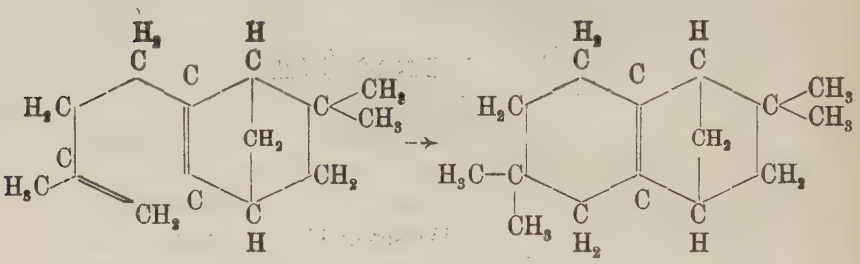
A) Tricyklische Sesquiterpene, denen ein tricyklisches System wie dem Cyklen oder Isocyklen zu Grunde liegt. Hierher ist das tricyklische Sesquiterpen Santalen zu rechnen. Das spezifische Gewicht dieser Körper dürfte bei 20° ungefähr 0,915 betragen. Als typisches Beispiel ist das Santalen anzunehmen, dem, wenn man den Camphentypus zu Grunde legt, folgende Konstitution zukommt:



Ein Wechsel in dem Dreiring veranlasst natürlich andere Modifikationen dieser Reihe.

B) Die tricyklischen Sesquiterpene, welche einmal ein bicyklisches System aufweisen, wie jene Sesquiterpene, die zu Gruppe 3 A) gehören, und welche aus letzteren bicyklischen Sesquiterpenen entstanden gedacht werden können, indem ein neuer Ringschluss stattfindet. Einen derartigen Uebergang eines bicyklischen zweifach ungesättigten Sesquiterpens zum

tricyklischen System können wir uns bei der Invertierung eines bicyklischen Caryophyllens in ein tricyklisches Caryophyllen vorstellen:



Das spezifische Gewicht dieser Sesquiterpene liegt um 0,930. Hierher dürfte das Isocaryophyllen, das dem Caryophyllenhydrat zu Grunde liegt, gehören, ferner Cedren, Cloven, Patschulen usw.

Das Zingiberen gehört mit seinen Daten: $Sdp_{32}=160-161^0$, $d_{20}=0,8731$, $n_D=1,49399$, $\alpha_d=-73,38^0$ (nach Schreiner und Kremers) zu den monocyklischen Sesquiterpenen.

I. Theoretischer Teil.

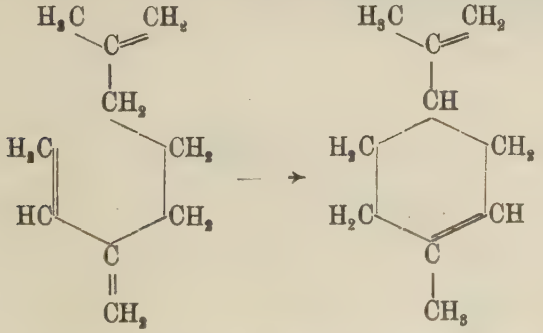
Was die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit anlangt, so scheint gegen die Einreihung des Zingiberens in die gleiche Klasse wie das Limen usw. die Halogenwasserstoffanlagerung zu sprechen, da, wie schon einmal erwähnt, nur 2HCl angelagert werden. Da diese Produkte in stark saurer Lösung zur Abscheidung kamen, so kann man nicht ganz mit Unrecht annehmen, dass während der Reaktion eine teilweise Invertierung des Kohlenwasserstoffs statthat, mithin ev. die Halogenwasserstoffanlagerungsprodukte zu einem anderen System, vielleicht einem bicyklischen Naphtalintypus, gehören.

Invertierungen sind sowohl in der Terpen- wie Sesquiterpenreihe in stattlicher Zahl bekannt.

In der Terpenreihe seien erwähnt:

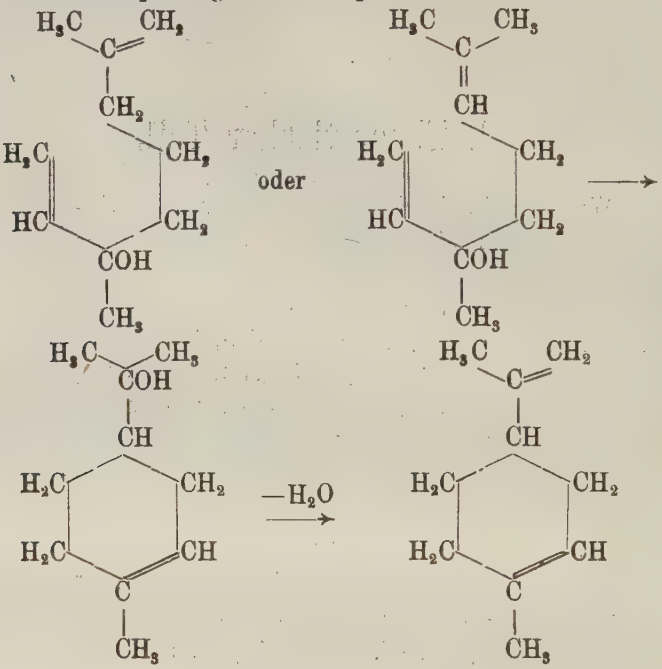
1. Aliphatische Reihe.

a) Der Uebergang von Myrcen [1]) in Limonen durch Erhitzen im Bombenrohr auf Temperaturen von ca 125°:

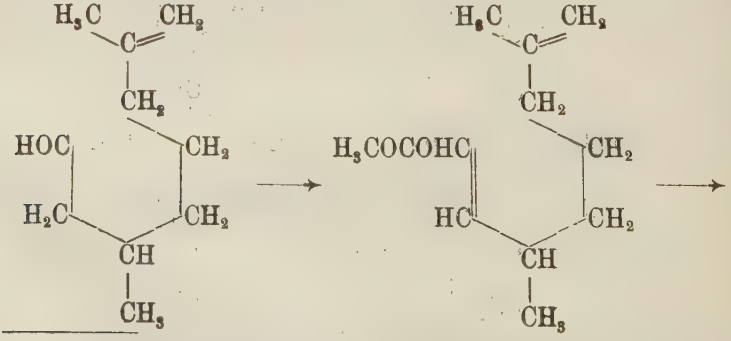


[1]) Harries Ber. 35, 3264, (1902). F. W. Semmler u. Jonas Ber 46, 1570, (1913).

b) Linalool wird in Terpineol [1]) übergeführt und liefert durch H_2O-Abgabe das Dipenten:

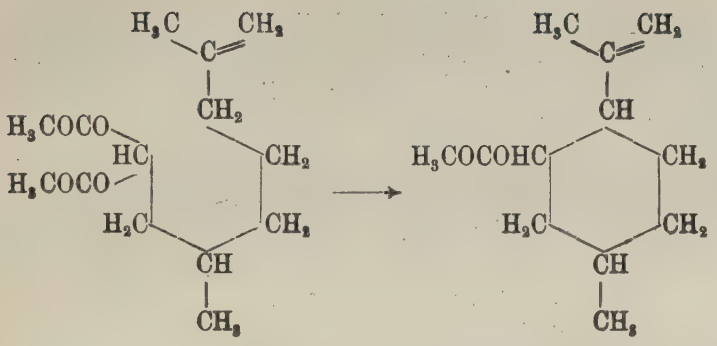


c) Citronellal [2]) wird durch Essigsäureanhydrid in enol-Citronellalacetat übergeführt und durch nochmaliges Behandeln mit demselben Reagenz über das Diacetat fort in Isopulegolacetat übergeführt:



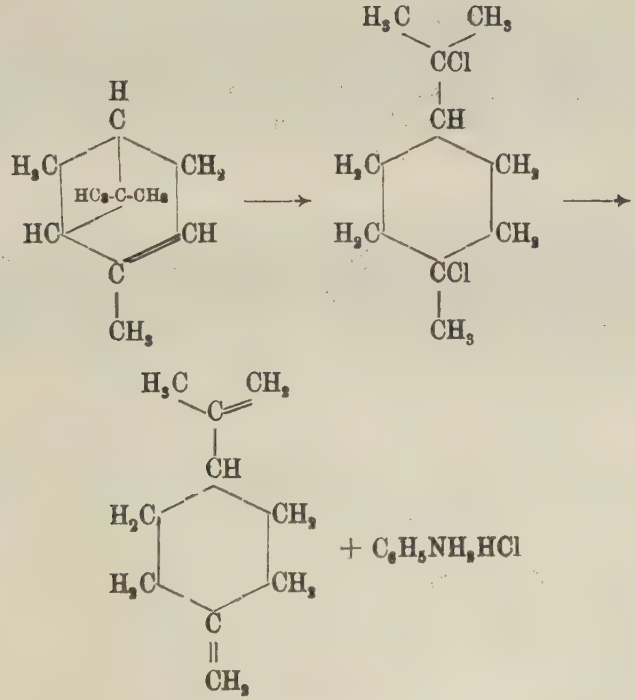
[1]) Bertram D.R.P. 80711; Barbier, Bull. III. 9, 914, (1893); vgl. Tiemann Ber. 31, 835, (1898).

[2]) F.W. Semmler, Ber. 42, 2014ff, (1909).



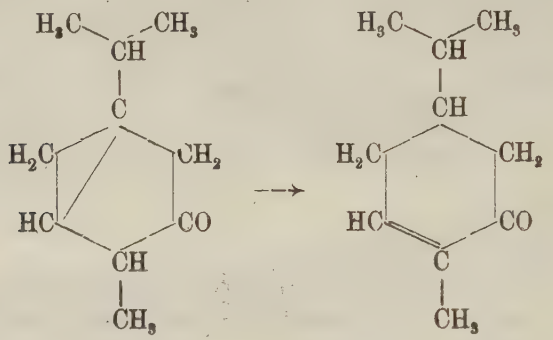
2. Cyklische Reihe.

a) Pinen [1]) liefert mit HCl ein Limonendihydrochlorid unter Sprengung des Pinenringes und dieses, beim Verkochen mit Anilin, Dipenten:



[1]) Berthelot, Jahresb. 1852, 622.

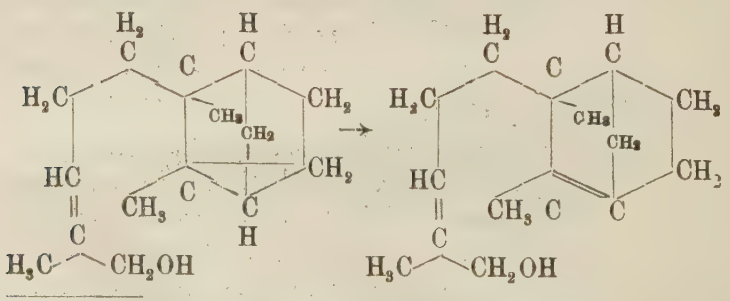
b) Tanaceton [1]) geht durch Erhitzen im Bombenrohr auf 280° über in Carvotanaceton unter Aufsprengung des Tanacetenringes und gleichzeitiger Bildung einer neuen Doppelbindung im Benzolkern:



In der Sesquiterpenreihe

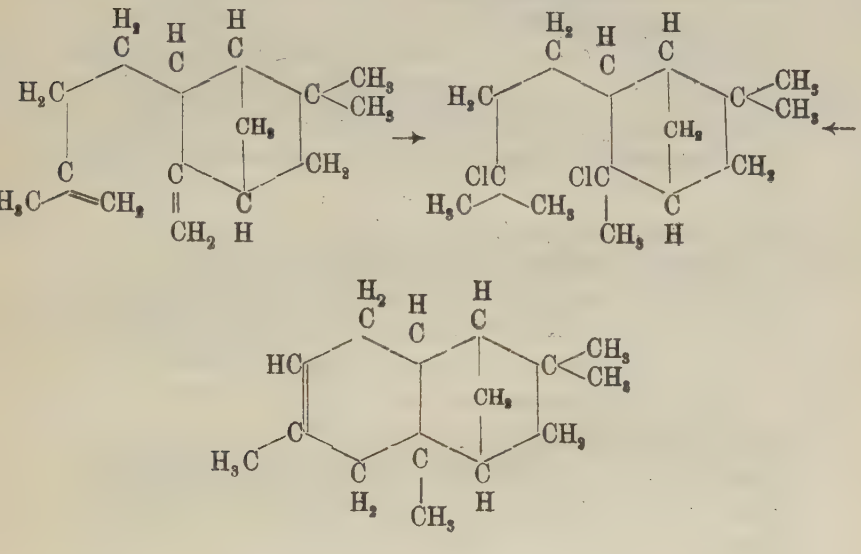
ist bisher an zwei Körpern eine derartige Invertierung möglich gewesen, bei dem einen unter Aufsprengung eines Dreiringes und Schaffung einer neuen Doppelbindung, und bei dem anderen durch Ablösung einer Doppelbindung durch einen neuen Ring.

Ersteren Vorgang finden wir vor bei Ueberführen des α-Santalols in das β-Santalol [2]). Diese Konstitutionsänderung tritt schon teilweise ein beim Erhitzen im Vakuum, kann aber noch besser dadurch erreicht werden, dass erst HCl angelagert und diese dann wieder abgespalten wird:



[1]) F.W. Semmler Ber. 27, 895, (1894); Ber. 33, 2454, (1900).
[2]) F.W. Semmler. Ber. 43, 1895, (1910).

Den zweiten Vorgang repräsentiert die Ueberführung des bicyklischen Caryophyllens in das tricyklische [1]), gleichfalls durch Anlagern und Abspalten von HCl:



Eine andere Stütze meiner Annahme einer erfolgten Invertierung bot der abnorm hohe Schmelzpunkt der beiden von mir dargestellten Verbindungen Zingiberendihydrochlorid (Smp. 169—170°), Zingiberendihydrobromid (Smp. 175°), und in meinen Experimentaluntersuchungen konnte ich durch die Regenerierung des Kohlenwasserstoffs aus solchen Halogenwasserstoffanlagerungen unzweideutig nachweisen, dass tatsächlich diesen Hydrohalogenen ein anderer Ringtypus, der des hydrierten Naphtalins, zu Grunde liegen musste.

Ich stellte hierbei zunächt folgende Ueberlegung an: Wenn das Zingiberen ausser einem reduzierten Benzolkern noch in einer Seitenkette 4 C-Atome miteinander verknüpft hat, wenn ferner noch eine der Doppelbindungen endständig an dieser Seitenkette sitzt, so musste bei der Invertierung

[1]) F.W. Semmler. Ber. 43, 3455, (1910).

sich unter Aufspaltung dieser Doppelbindung ein Ringsystem etwa vom Naphtalintypus gebildet haben. Die Molekularrefraktion, die sich für $C_{15}H_{24}$ $|\overline{\overline{3}}$ zu 67,86 berechnet, musste dann um das Inkrement einer Doppelbindung, d. h. um 1,707 niedriger liegen. Um nun zu diesem anderen System zu gelangen, wurden die Invertierungsversuche verschiedenster Art ausgeführt, deren ausführliche Beschreibung sich im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit befindet. Es sind dies zum Teil ganz allgemein angewandte Methoden, um von einem System zum anderen, einem höheren oder niedrigeren, zu kommen.

Ausserdem ist bei der Untersuchung des Myrcens $C_{10}H_{16}$ nachgewiesen worden, dass es zwei benachbarte Doppelbindungen enthält und dieselben einen wesentlichen Faktor bei der Invertierungsfähigkeit dieser Verbindung darstellen.

Als ich daher das mir vorliegende Zingiberen nach dieser Richtung hin prüfte, ob nicht etwa auch hier ähnliche oder gar gleiche Verhältnisse betreffs solcher konjugierter Bindungen vorlagen, gelang es mir in der Tat, mit gutem Erfolge, den Nachweis eines solchen doppelten Bindungpaares zu führen. Es ist das Verdienst Semmlers, eine allgemein anwendbare Reaktion für die Bestimmung konjugierter Bindungen aufgefunden zu haben. Als ich nämlich die Reduktion mit metallischem Natrium und absolutem Alkohol vornahm, konnte ich durch die übliche Aufarbeitung und Reinigung solcher partiell reduzierter Verbindungen zu einem Dihydroprodukt des Zingiberens und zwar zu dem monocyklischen Dihydrozingiberen $C_{15}H_{26}$ $|\overline{\overline{2}}$ mit folgenden Daten gelangen:

$Sdp_7 = 122-125^0$, $d_{20} = 0{,}8507$, $n_D = 1{,}4837$, $\alpha_d = -37^0$.

Stimmte hierzu die Molekularrefraktion in recht guter Weise, indem sich nämlich für $C_{15}H_{26}$ $|\overline{\overline{2}}$ die Zahl 68,25 berechnet, während 68,36 gefunden wurde, so bestätigte die Kohlenwasserstoffbestimmung die Richtigkeit dieser Reaktion in gleicher Weise.

$C_{15}H_{26}$ ber. C 87,38 ; H 12,62%
gef. C 87,29 ; H 12,44%

Invertierungsversuche.

1. Eines der wirksamsten Invertierungsmittel ist wohl die Ameisensäure. Versuche hiermit durch Kochen am Rückflusskühler ergaben wohl eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes und des Brechungsexponenten wie der optischen Drehung, aber aus der Mol. Ref. war noch auf ein $C_{15}H_{24}\,|\overline{\overline{3}}$ zu schliessen.

Zu Grunde lag bei diesem wie den noch folgenden Invertierungsversuchen eine Zinginberenfraktion aus dem Ingberöl von den Daten:

$Sdp_8 = 115—138^0$, $d_{20,5} = 0{,}8778$, $n_D = 1{,}4964$, $\alpha_d = -59^0 48'$.

Es seien hier die Daten angegeben, welche die nach der Invertierung über Natrium gereinigte Verbindung ergab:

$Sdp_7 = 118—121^0$, $d_{20} = 0{,}8892$, $n_D = 1{,}5020$, $\alpha_d = -73^0$.

Mol. Ref. ber. f. $C_{15}H_{24}\,|\overline{\overline{3}} = 67{,}86$

gef. $= 67{,}70$.

2. Wurde das Zingiberen im Bombenrohr mit Ameisensäure behandelt, so trat eine wesentliche Erhöhung des spezifischen Gewichts ein. Auch der Brechungsexponent wuchs noch mehr, nur die optische Drehung verminderte sich, wie aus den Daten zu ersehen. Die Mol. Ref. ergab aber einen Wert, der weder zu einem monocyklischen noch zu einem bicyklischen System hinstimmte. Der resultierende gereinigte Körper zeigte folgende Werte:

$Sdp_7 = 118—122^0$, $d_{21} = 0{,}9032$, $n_D = 1{,}5074$, $\alpha_d = -44^0 36'$.

Mol. Ref. $= 67{,}26$

ber. f. $C_{15}H_{24}\,|\overline{\overline{2}} = 66{,}15$

$C_{15}H_{24}\,|\overline{\overline{3}} = 67{,}86$.

Als ich den letzteren Körper auf ein System von konjugierten Doppelbindungen hin prüfte, wie seiner Zeit beim Rohzingiberen, gelangte ich zu einem Endprodukt folgender Eigenschaften:

$Sdp_8 = 120—121^0$, $d_{19,5} = 0{,}9021$, $n_D = 1{,}5064$, $\alpha_d = -44^0 24'$.

Mol. Ref. ber. f. $C_{15}H_{24}\,|\overline{\overline{3}} = 67{,}86$

gef. $= 67{,}24$.

Vielleicht war in diesem Fall teilweise invertiert worden, teilweise auch eine Verschiebung der Bindungen eingetreten.

3. Bekannt ist auch die Invertierungsfähigkeit des Salzsäuregases in Eisessiglösung. Zu diesem Zweck wurde das Zingiberen ebenfalls im Bombenrohr mit dem Reagens eingeschlossen. Es zeigte der entstandene Körper nach der üblichen Aufarbeitung und Reinigung folgende Ergebnisse:

$Sdp_8 = 122—174^0$, $d_{22} = 0{,}9808$, $n_D = 1{,}5047$, $\alpha_d = +5^0$.

Möglicherweise war in diesem Fall Acetylierung und Chlorierung, aus dem hohen spezifischen Gewicht ersichtlich, eingetreten. Deshalb wurde mit alkoholischem KOH verseift und ein Reaktionsprodukt von folgenden Werten erhalten:

$Sdp_8 = 118—122^0$, $d_{20,5} = 0{,}9018$, $n_D = 1{,}5012$, $\alpha_d = +4^012'$.

Mol. Ref. ber. f. $C_{15}H_{24}$ $\overline{|2}$ = 66,15

gef. = 66,67.

Die Werte für die Mol. Ref. waren schon besser, das spezifische Gewicht auch höher, ebenso der Brechungsexponent und die optische Drehung. Nach den von Semmler gemachten Erfahrungen muss aber ein bicyklisches Sesquiterpen vom Naphtalintypus ein Volumengewicht von ca. 0,916 haben.

Es wurde daher nach einem geeigneteren Invertierungsmittel gesucht. Als solches kamen noch in Betracht:

4. Aethylschwefelsäure,

5. 33%ige Schwefelsäure,

6. Eisessig und konzentrierte Schwefelsäure,

7. der Versuch, durch Erhitzen des Zingiberens im Bombenrohr auf Temperaturen von ca. 250° eine Ringschliessung zu erzielen, und

8. nach Bertram und Wahlbaum [1]) Eisessig und kleine Mengen von anorganischen Säuren bei Temperaturen von 60—65°.

Die letztere Methode führte am besten zum Ziel und lieferte bei einer kleinen Abänderung der Versuchsbedin-

[1]) Journ. f. prakt. Ch. 49, 2. Folge, 18, (1894). D R.P. 67255.

gungen, nämlich durch verdoppelte Einwirkungsdauer als sonst üblich, ein invertiertes Produkt, dem ich den Namen Isozingiberen gab, das auch bei der Regenerierung aus seinem Dihydrobromid fast genau dieselben Daten zeigte, nämlich:

a) Nach Invertierung des Rohzingiberens:

$Sdp_9 = 124—129°$, $d_{20} = 0{,}9153$, $n_D = 1{,}5066$, $\alpha_d = -42°36'$.

b) Nach Regenerierung aus seinem Dihydrobromid:

$Sdp_8 = 120—123°$, $d_{20} = 0{,}9150$, $n_D = 1{,}5034$, $\alpha_d = -41°$.

Mol. Ref. ber. f. $C_{15}H_{24}\overline{\overline{2}} = 66{,}15$

gef. a) $= 66{,}27$

b) $= 65{,}95$.

Das Isozingiberen oder Bicyklozingiberen bestätigte mit seinen Daten also in bester Weise die Beobachtungen Semmlers, auf Grund deren dieser Forscher die Klassifizierung der Sesquiterpene vornimmt. Der Vollständigkeit halber seien noch in einer Tabelle die Ergebnisse der Invertierungsversuche mit den oben angeführten Reagenzien zusammengestellt.

Invert. Mittel	Sdp.	d_{20}	n_D	α_d	Mol. Ref. gef.	ber. f. $C_{15}H_{24}\overline{\overline{2}}$
Aethylschwefelsäure	$S_9 = 126—130°$	0,9026	1,5035	$-65°$	66,88	66,15
33 %ige Schwefelsäure	$S_{10} = 129—131°$	0,8753	1,4988	$-50°$	68,41	
Eisessig u. konz. H_2SO_4	$S_{12} = 130—134°$	0,9113	1,5103	$+3°$	66,98	
Erhitzen im Bombenrohr	$S_{11} = 100—150°$	0,8927	1,4968	$+6°30'$	66,84	

Nachdem es also gelungen war, das bicyklische Isozingiberen aus dem monocyklischen Zingiberen zu erhalten, lag es nahe, durch völlige Reduktion dieses Kohlenwasserstoffes zu entscheiden, ob hierbei ein gleiches oder ähnliches Ergebnis zu erhalten war, wie bei der Reduktion bekannter bicyklischer Sesquiterpene, z. B. des Caryophyllens, Cadi-

nens usw. Durch die Reduktion, die mit Platin und Wasserstoff vorgenommen wurde, gelangte ich auch zu dem erwarteten Tetrahydrozingiberen, das ja, entsprechend den vorhandenen 2 Doppelbindungen im Molekül des Isozingiberens, entstehen musste. Die Daten dieses Tetrahydrozingiberens bestimmte ich zu:

$Sdp_{10} = 123—123{,}5^0$, $d_{20} = 0{,}8022$, $n_D = 1{,}4791$, $\alpha_d = +4^0 36'$

Da dieses hydrierte Produkt einen vollständig abgesättigten Körper vorstellte, musste sich seine Mol. Ref. nach der Formel $C_{15}H_{28}$ zu 66,94 berechnen; sie wurde aus obigen Daten zu 66,95 gefunden. Die Analyse bestätigte auch noch das erwartete Ergebnis. Der Theorie nach enthält der Körper 86,54% C, und 13,46% H, welchen die hierfür gefundenen Werte mit 86,54% C und 13,57% H genügend entsprechen.

Es seien zum Vergleich noch in einer Tabelle die Tetrahydrosesquiterpene (bicyklisch) zusammengestellt, von denen wir annehmen, dass sie zum Naphtalintypus gehören.

Tetrahydro-Selinen	$Sdp_{10,3} = 126–128^0$, $d_{20} = 0{,}8881$, $n_D = 1{,}4826$, $\alpha_d = +7^0$	[1]
Tetrahydro-caryophyllen	$Sdp_{12} = 122–123^0$, $d_{20} = 0{,}8712$, $n_D = 1{,}4700$, $\alpha_d = +3^0$	[2]
Tetrahydro-cadinen	$Sdp_{10} = 125–128^0$, $d_{20} = 0{,}8838$, $n_D = 1{,}4805$, $\alpha_d = -20^0$	[3]
Tetrahydro-guajen	$Sdp_7 = 118–119^0$, $d_{20} = 0{,}8721$, $n_D = 1{,}4748$, $\alpha_d = +10^0 36'$	[4]

Wenn ferner das monocykliche Zingiberen, von dem bisher nur ein Dihydrochlorid erhalten werden konnte, in der Tat 3 Doppelbindungen hat, sollte es auch in die Gruppe des Limens gehören, das ja ein Trihydrochlorid bildet, alsdann musste auch das Zingiberen bei vollständiger Reduktion mit Pt und H unter Eliminierung seiner 3 Doppel-

[1]) F. W. Semmler u. Risse, Ber. 45, 3301, (1912).
[2]) F. W. Semmler u. Mayer, Ber. 45, 1384, (1912).
[3]) F. W. Semmler u. Jonas, unveröffentlichte Arbeit.
[4]) F. W. Semmler u. Risse, unveröffentlichte Arbeit.

bindungen 6 neue H-Atome anlagern. Es musste ein dem Hexahydrolimen, das Semmler und Irene Rosenberg [1]) zuerst darstellten, analoges Hexahydrozingiberen, dessen Mol. Ref. sich unter Zugrundelegung der Formel $C_{15}H_{30}$ zu 69,05 berechnet, resultieren. Bei der Ausführung des hierfür notwendigen Versuches isolierte ich dann auch einen Kohlenwasserstoff mit folgenden Werten:

$Sdp_{11} = 128-130^0$, $d_{20} = 0{,}8264$, $n_D = 1{,}4560$, $\alpha_d = -10^0 12'$.

Die Mol. Ref. fand ich mit 69,08, also in völliger Uebereinstimmung mit der Theorie. Auch hier gab noch wieder die Analyse Aufschluss über die Richtigkeit der Theorie:

$C_{15}H_{30}$ ber. C = 85,71 % H = 14,29 %
gef. C = 85,72 „ H = 14,23 „

Stellt man die Daten der beiden Hexahydroprodukte der bekannten monocyklischen Sesquiterpene nunmehr in einer Tabelle zusammen, so erhält man folgendes Bild:

Hexahydrolimen	Sdp_8	$=123-125^0$,	$d_{20}=0{,}8244$,	$n_D=1{,}4542$,	$\alpha_d=\pm 0^0$
Hexahydrozingiberen	Sdp_{11}	$=128-130^0$,	$d_{20}=0{,}8264$,	$n_D=1{,}4560$,	$\alpha_d=-10^0 12'$.

Hieraus geht hervor, dass die beiden vollständig abgesättigten Kohlenwasserstoffe in recht naher Beziehung zu einander stehen, nur ist das Zingiberen optisch aktiv mit seinen Derivaten, während das Limen inaktiv ist.

---

[1]) F. W. Semmler und I. Rosenberg, Ber. 46, 769, (1913).

Oxydativer Abbau.

Für die weitere Aufklärung der Konstitution des Zingiberens kam nun noch der oxydative Abbau in Frage. Es konnte hier nach 2 Richtungen hin vorgegangen werden; entweder versuchte man das monocyklische Zingiberen durch Oxydationsmittel in fassbare Abbauprodukte zu zerlegen, oder man stellte derartige Versuche bei dem bicyklischen Sesquiterpen an. Die klarsten Ergebnisse hat man bisher in der hydroaromatischen Reihe durch Kaliumpermanganat und durch Ozon bekommen.

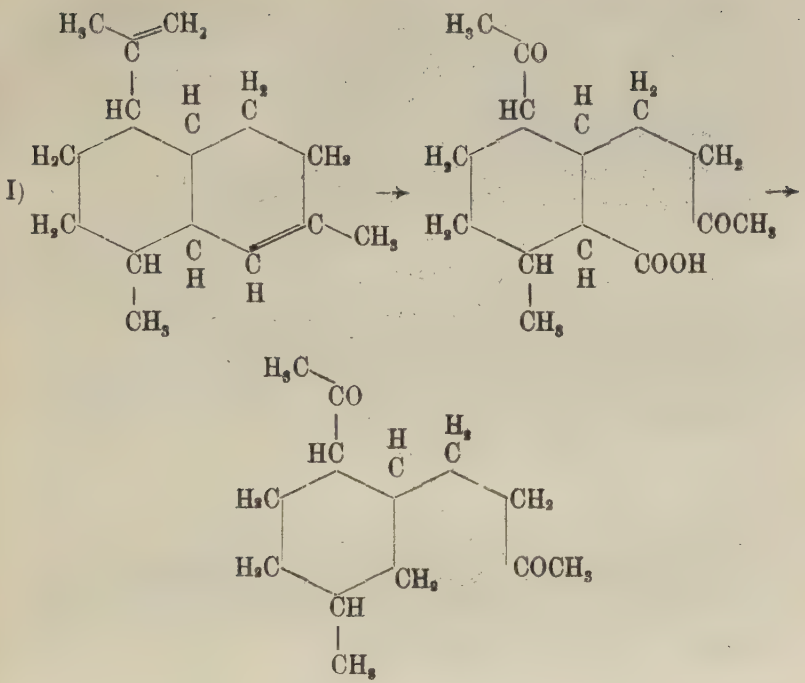
Bei den Versuchen, das monocyklische, ebenso wie das bicyklische Zingiberen, auf diese Weise aufzuspalten, konnten trotz peinlichen Einhaltens der Versuchsbedingungen, sowohl saure als indifferente Spaltungsprodukte nicht erhalten werden. Ein nicht unbeträchtlicher Teil des Kohlenwasserstoffs war überhaupt nicht angegriffen worden, was durch Siedepunkt und Dichte festgestellt werden konnte.

Bei der Ozonisierung erwies sich diejenige des bicyklischen Isozingiberens als die gangbare.

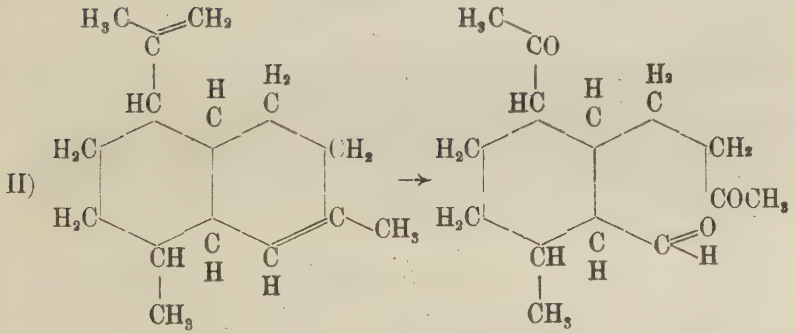
Als indifferente Verbindungen konnten hierbei auftreten: Ketone, Diketone, Ketoaldehyde und Diketoaldehyde. An Säuren: Ketocarbonsäuren, Diketocarbonsäuren und Dicarbonsäuren.

Als die indifferenten Produkte nach sorgfältiger Reinigung durch Entfernung etwa in ihnen gelöst gebliebener saurer Anteile nochmals einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen wurden, konnte nach den Analysen in den Fraktionen, die bei 11 mm zwischen 140 und 175° einerseits und 175—220° (Hauptmenge 185—195°) andererseits übergingen, im ersten Fall ein Diketon $C_{13}H_{22}O_2$, im 2. Fall ein Diketoaldehyd $C_{14}H_{22}O_3$ ermittelt werden. Keins von beiden gab jedoch ein fassbares Semicarbazonderivat, ich stehe aber nicht an, die beiden Verbindungen als die oben genannten anzusprechen, da aus den Säurederivaten derartige Rückschlüsse gezogen werden können. Das Entstehen der beiden Ketokörper würden folgende Formelbilder unter Zugrundelegung eines Naphtalintypus im bicyklischen Isozingiberen veranschaulichen können:

I)



II)



Dass die oben erwähnten Schlüsse einige Wahrscheinlichkeit hatten, ging auch aus der Analyse der Säuren hervor. Dieselben waren von etwa enthaltenen indifferenten Produkten durch Lösen mit Soda, Filtrieren und Ausäthern des wieder schwach sauer gemachten Filtrates gereinigt und im Vakuum fraktioniert worden. Die erste Fraktion, die bei 11 mm einen Siedepunkt von 170—210° (hauptsächlich 180—200°)

zeigte, ergab Analysenwerte, die auf ein Gemisch von $C_{12}H_{18}O_2$ und $C_{14}H_{22}O_4$ hindeuten konnten.

$C_{12}H_{18}O_2$ ber. C = 68,6 % H = 8,6 % Gef. C = 65,6 %
$C_{14}H_{22}O_4$ „ C = 66,1 „ H = 8,7 „ H = 8,7 „

Die Darstellung des Silbersalzes dieser Säure und daraus die des Methylesters lieferte bei letzterem Werte, die auf die Formel $C_{13}H_{20}O_3$ hinstimmten.

$C_{13}H_{20}O_3$ ber. C = 69,6 % H = 8,9 %
gef. C = 69,3 % H = 9,1 „

Es lag diesem Ester also eine Ketocarbonsäure zu Grunde.

Die zweite Fraktion (Sdp_{11} = 210—250° (Hauptmenge 230—240°)), die auf die Säure $C_{14}H_{22}O_4$ passte, ergab die Analysenwerte:

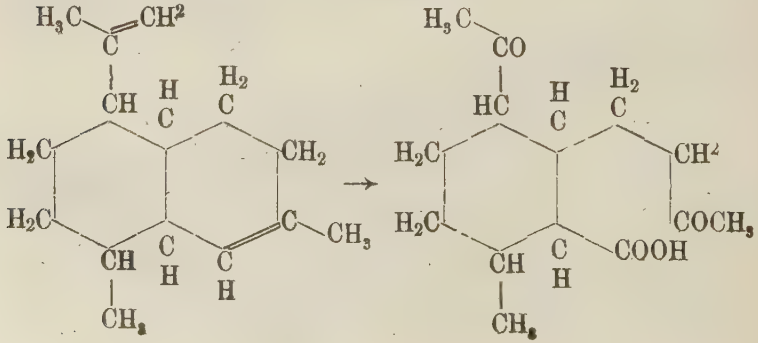
$C_{14}H_{22}O_4$ ber. C = 66,14 % H = 8,66 %
gef. C = 65,95 „ H = 8,66 „

Der Methylester, aus dem Silbersalz der Säure dargestellt, lieferte für C und H ebenso gute Werte, wie die derselben zu Grunde liegende Säure:

$C_{15}H_{24}O_4$ ber. C = 67,16 % H = 8,96 %
gef. C = 67,13 % H = 9,25 „

Der Säureester war also aus der Diketocarbonsäure gebildet worden.

Die Bildung der Diketocarbonsäure könnte z. B. nach folgendem Schema aus dem bicyklischen (Naphtalin) Isozingiberen entstanden gedacht werden.



Polymerisierungsversuche mit der monocyklischen Zingiberenreihe.

Da das monocyklische Zingiberen ein dreifach ungesättigter Kohlenwasserstoff mit einer endständigen Doppelbindung, wie aus der Gewinnung des Isozingiberens zweifellos nachgewiesen worden ist, vorstellt, so konnte es sich mit Isopren polymerisieren.

Zweifellos haben wir es in dem monocyklischen Zingiberen mit einem Butadien zu tun, da es sich sehr leicht zu einem monocyklischen Dihydrozingiberen reduzieren lässt. Es lag nun nahe, zu versuchen, ob es nicht gelänge, Ringschlüsse herbeizuführen, wie wir sie beim Isopren und Myrcen kennen. Isopren liefert beim Einschluss im Einschmelzrohr zweifellos Limonen, das einen Sechsring enthält. Semmler und Jonas[1]) haben nachgewiesen, dass das Myrcen, da es ebenfalls ein Butadien ist, sich sowohl mit sich selbst zu einem Diterpen $C_{20}H_{32}$ polymerisieren lässt, das ein sehr gut krystallisierendes Tetrahydrochlorid liefert, als auch sich mit Isopren zu einem monocyklischen Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ polymerisieren lässt, das ebenfalls ein sehr gut krystallisierendes Trihydrochlorid liefert. Das Tetrahydrochlorid hat sich identisch erwiesen mit dem α-Camphoren, das Sesquiterpen dürfte verschieden sein vom Limen und Zingiberen.

Das Zingiberen musste also beim Einschluss in ein Bombenrohr mit Isopren zusammen ein Diterpen $C_{20}H_{32}$ geben, das von der Kondensierung des Isoprens mit Zingiberen herrührt und ein Dizingiberen $C_{30}H_{48}$, das durch Eigenkondensation des Zingiberens entstanden sein müsste. Wie weiter oben bereits erwähnt ist, entsteht aber ausserdem als Invertierungsprodukt des Zingiberens eine rechtsdrehende Modifikation, die ich Metazingiberen nennen möchte, und die wahrscheinlich bicyklischer Natur ist.

---

[1]) Semmler und Jonas, Ber. 46, 1569, (1913)

Zum Schluss sollte noch entschieden werden, welchem von den beiden möglichen Systemen monocyklisch oder bicyklisch die bisher bekannten Verbindungen angehören.

Bei den Halogenwasserstoffanlagerungsprodukten war dadurch, dass sie in verschwindender Menge aus dem monocyklischen Rohzingiberen entstanden, darauf zu schliessen, dass diese Verbindungen einem anderen System angehören konnten. Die Regenerierung aus dem Dihydrobromid bewies, dass der bicyklische Kohlenwasserstoff zu Grunde lag.

Von den stickstoffhaltigen Verbindungen Nitrosit, Nitrosat und Nitrosochlorid konnte nur bei ersterem nachgewiesen werden, dass dieses zweifellos zu dem monocyklischen System gehört; denn nur aus der Rohzingiberenfraktion schieden Natriumnitrit und Eisessig ein Nitrosit aus, das denselben Schmelzpunkt wie das von Schreiner und Kremers erhaltene zeigte. Aus dem bicyklischen Isozingiberen konnte auf diese Weise kein Nitrosit erhalten werden.

II. Experimenteller Teil.

Invertierung des Zingiberens.

Isozingiberen (bicyklisch) $C_{15}H_{24}$ |$\overline{\overline{2}}$.

a) 6 g Rohzingiberen wurden mit 18 g konz. Ameisensäure 10 Minuten lang am Rückflusskühler über freier Flamme gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in einen Schütteltrichter mit Wasser gegossen, ausgeäthert, und nach Ablassen der sauren wässrigen Lösung der Aether mit Sodalösung neutralisiert. Die filtrierte ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbad zum Verjagen des Aethers destilliert und der Rückstand durch Kochen über Natrium gereinigt. Das Endprodukt, eine wasserklare, lichtbrechende Substanz, zeigte die Daten:

$Sdp._7 = 118—121°$, $d_{20} = 0{,}8892$, $n_D = 1{,}5020$, $\alpha_d = -73°$.

$C_{15}H_{24}$ |$\overline{\overline{3}}$ Mol. Ref. ber. 67,86.
$C_{15}H_{24}$ |$\overline{\overline{2}}$ „ „ „ 66,15. Gef. 67,70

b) 10 g Rohzingiberen und 20 g Ameisensäure (100% ig) wurden $^1/_2$ Stunde im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohrs, in dem ein ziemlich starker Druck herrschte, wurde der Inhalt in Wasser gegossen, ausgeäthert und in gleicher Weise wie unter a) weiter verarbeitet. Das Reaktionsprodukt hatte folgende Werte:

$Sdp._7 = 118—122°$, $d_{21} = 0{,}9032$, $n_D = 1{,}5074$, $\alpha_d = -44°36'$.

$C_{15}H_{24}$ |$\overline{\overline{3}}$ Mol. Ref. ber. 67,86.
$C_{15}H_{24}$ |$\overline{\overline{2}}$ „ „ „ 66,15. Gef. 67,26.

c) 10 g Rohzingiberen und 10 g Eisessig wurden unter starker Kühlung im Bombenrohr mit trocknem HCl-Gas gesättigt und nach dem Zuschmelzen des Rohrs $^1/_2$ Stunde im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohrs wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und wie unter a) weiter verarbeitet. Der Kohlenwasserstoff, eine stark lichtbrechende, wasserhelle Flüssigkeit, hatte folgende Eigenschaften:

$Sdp._8 = 122—174°$, $d_{22} = 0{,}9808$, $n_D = 1{,}5047$, $\alpha_d = +\ 5°$.
$C_{15}H_{24}$ | $\overline{2}$ Mol. Ref. ber. 66,15.
get. 61,66.

Der vorstehende Körper, der in einer Ausbeute von ca. 4,8 g erhalten worden war, wurde in einer Lösung von 1,5 g KOH in 10 g absolutem Alkohol 1 Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde nunmehr in einen Scheidetrichter mit Wasser gegossen, mit Aether überschichtet und mit einigen Tropfen 50%iger Schwefelsäure zur besseren Trennung der Schichten versetzt. Das Aufarbeiten geschah alsdann in der üblichen Weise. Als Endprodukt fraktionierte ich eine Verbindung mit folgenden Daten:

$Sdp._8 = 118—122°$, $d_{20} = 0{,}9018$, $n_D = 1{,}5012$, $\alpha_d = +\ 4°12'$.
$C_{15}H_{24}$ | $\overline{2}$ Mol. Ref. ber. 66,15.
gef. 66,67.

d) In einem Rundkolben von 100 ccm Inhalt wurden 10 g absoluter Alkohol auf Eistemperatur gebracht, und dazu unterer weiterer Kühlung 10 g konz. Schwefelsäure aus einem Tropftrichter ganz langsam hinzugegeben. Alsdann wurde der Kolben aus dem Eise entfernt und ca. 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gut zugekorkt stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurden unter schwachem Erwärmen auf höchstens 50° 10 g Rohzingiberen mit dieser Mischung von Aethylschwefelsäure eine halbe Stunde lang behandelt. Nach dem Ausgiessen der Reaktionsflüssigkeit in Wasser geschah die weitere Verarbeitung in der für solche sauren Reaktions-

gemische schon mehrfach angegebenen Weise. Der endlich erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte folgendes:

$Sdp._9 = 126—130°$, $d_{18} = 0{,}9026$, $n_D = 1{,}5035$, $\alpha_d = -65°$.
$C_{15}H_{24}$ | 2 Mol. Ref. ber. 66,15.
gef. 66,88.

e) 10 g Rohzingiberen wurden 3 Stunden mit 20 g 33%iger Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht. Die Reaktionsmasse wurde in Wasser gegossen, mit Aether extrahiert und wie immer aufgearbeitet. Der Kohlenwasserstoff hatte folgende Eigenschaften:

$Sdp._{10} = 129—131°$, $d_{16} = 0{,}8753$, $n_D = 1{,}4988$, $\alpha_d = -50°12'$.
$C_{15}H_{24}$ | 2 Mol. Ref. ber. 66,15.
gef. 68,41.

f) 10 g Zingiberen, 25 g Eisessig und 1 g = 0,55 ccm konz. H_2SO_4 wurden 1 Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Der auf die gleiche Weise wie immer aufgearbeitete Körper hatte folgende Daten:

$Sdp._{12} = 130-134°$, $d_{19} = 0{,}9113$, $n_D = 1.5103$, $\alpha_d = +3°$.
$C_{15}H_{24}$ | 2 Mol. Ref. ber. 66,15.
gef. 66,98.

g) Darstellung des Invertierungsproduktes nach Bertram und Wahlbaum.

Diese Methode führte, wie oben erwähnt, am besten zum Ziel dadurch, dass mit einer kleinen Abänderung gearbeitet wurde.

In einem Weithalsstehkolben von ca. 1 Liter Inhalt wurden je 25 g Rohzingiberen mit 62,5 g Eisessig und 2,1 g = 1,75 ccm 50%iger H_2SO_4 in der Weise angesetzt, dass man zunächst Eisessig und Schwefelsäure gut mischte und unter Turbinieren das Rohzingiberen 6 Stunden bei 60 - 65° mit der Mischung im Wasserbad erwärmte. Das Reaktionsgemisch wurde durch Eingiessen in Wasser, Ausäthern und Neutralisieren des Aethers weiter verarbeitet. Das durch weitere Reinigung erhaltene Isozingiberen zeigte folgende Merkmale:

$Sdp._9 = 124—129°$, $d_{20} = 0{,}9153$, $n_D = 1{,}5066$, $\alpha_d = -42°36'$.
$C_{15}H_{24}$ $\overline{|2}$ Mol. Ref. ber. 66,15.
gef. 66,27.

h) 15 g Rohzingiberen wurden 3 Stunden auf 220° im Bombenrohr erhitzt. Das Einwirkungsprodukt wurde darauf nach dem Oeffnen der Bombe in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der gereinigte Körper hatte die Eigenschaften:

$Sdp._{11} = 100—150°$, $d_{20} = 0{,}8927$, $n_D = 1{,}4968$, $\alpha_d = +6°30'$.
$C_{15}H_{24}$ $\overline{|2}$ Mol. Ref. ber. 66,15.
gef. 66,84.

Reduktion des Zingiberens.

a) Monocyklisches Zingiberen.

I. Darstellung eines partiellen Reduktionsproduktes $C_{15}H_{26}\overline{|2}$ - Dihydrozingiberen.

6 g des über Natrium destillierten Rohzingiberens von den Daten $d_{20,5} = 0{,}8684$, $n_D = 1{,}4956$, $\alpha_d = -63°48'$ wurden in einem 1 Liter Rundkolben mit 50 ccm absol. Alkohol an einem langen weithalsigen Kugelrückflusskühler zum Sieden erhitzt. Hierzu wurden möglichst rasch 12 g metallisches Natrium in langen quadratischen Stangen von ca. 3—5 qmm Querschnitt und ca. 8—12 cm Länge durch den Kühler gegeben; sobald die einmal eingeleitete und durch die Reaktionswärme ziemlich heftig gewordene Reaktion, die ein heftiges Sieden des Alkohols verursachte, nachzulassen begann, wurde über offener Flamme weiter erwärmt, bis alles Natrium verschwunden war. Die Gesamteinwirkungszeit betrug etwa $^3/_4$ Stunde. Jetzt wurde das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter mit ca. 200 bis 300 ccm Wasser gegossen, mit Aether überschichtet und die wässrige Lösung zur besseren Trennung von der ätherischen Schicht mit 50%iger H_2SO_4 bis eben zur neutralen bezw. ganz schwach sauren Reaktion versetzt. Nach dem Ablassen der wässrigen Schicht wurde zur Entfernung etwa noch vorhandener Spuren Schwefelsäure der Aether sorgfältig mit

Wasser gewaschen. Als hierauf der Aether auf dem Wasserbad fortgenommen und der Rückstand dann im Vakuum nach dem $^1/_2$ stündigem Kochen im Vakuum über metallischem Natrium übergenommen wurde, ergab sich ein wasserheller stark lichtbrechender Körper mit folgenden Daten:

$Sdp._{6,5} = 122—125^0$, $d_{20,5} = 0{,}8557$, $n_D = 1{,}4837$, $\alpha_d = -37^0$.

$C_{15}H_{26}$ $\overline{\overline{2}}$ Mol. Ref. ber. 68,25.
gef. 68,36.

Die Analyse des Körpers ergab folgendes:

0,1037 g Subst. : 0,3319 g CO_2, 0,1161 g H_2O

$C_{15}H_{26}$ ber. C : 87,38 % H : 12,62 %.
gef. C : 87,29 „ H : 12,44 „ .
$C_{15}H_{24}$ ber. C : 88,14 „ H : 11,77 „ .

Es geht deutlich aus den Analysenwerten hervor, dass tatsächlich eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}$ vorliegt, und hiermit war also nachgewiesen, dass in dem System 2 konjugierte Doppelbindungen sitzen.

II. Darstellung eines vollständig hydrierten Zingiberens.

$C_{15}H_{30}$-Hexahydrozingiberen.

Zu der Reduktion kam die Hälfte des nach der Vorschrift von Willstätter und Mayer aus 5 g Kaliumplatinchlorid hergestellten Platinmohrs in Anwendung. 4 g einer Rohfraktion des Zingiberens wurden in über Chromsäure gereinigtem Eisessig gelöst und zu der Suspension des Platinmohrs in dem gleichen Eisessig hinzugegeben. Das Gefäss, eine Gaswaschflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen, deren Zuleitungsrohr etwas über der Flüssigkeit endigte und unten trichterförmig erweitert war, war mit Paraffin abgedichtet worden und wurde zunächst evakuiert, und nun durch $AgNO_3$, $KMnO_4$, glühendes Platin und H_2SO_4 gereinigter Wasserstoff aus einem Gasometer über das Reduktionsgemisch geleitet. Zur besseren Einwirkung des Wasserstoffs wurde die Flasche auf eine Schüttel-

maschine eingespannt. Als keine merkliche Absorption des Wasserstoffs mehr eintrat, wurde der Wasserstoff mittels einer Wasserstrahlpumpe aus dem Gefäss wieder entfernt und dann vorsichtig Luft in dasselbe eingelassen. Die Reduktion hatte ca. 2 Tage gedauert. Zur weiteren Verarbeitung des Reduktionsproduktes wurde die Eisessiglösung vom Platinmohr abfiltriert und mehrere Male der Platinmohr mit Eisessig ausgewaschen. Nach dem Fortnehmen des Eisessigs im Vakuum wurde das Reduktionsprodukt in Wasser gegossen, mit Aether überschichtet und die wässrige Lösung mit festem Na_2CO_3 neutralisiert, vom Aether abgelassen, die ätherische Lösung durch Schütteln mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, und nach dem Verdunsten des Aethers der Rückstand im Vakuum über Natrium destilliert. Der auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoff war wasserhell und hatte folgende Daten:

$Sdp._{11} = 128-130°, d_{20} = 0{,}8264, n_D = 1{,}4560, \alpha_d = -10°12'.$

$C_{15}H_{30}$ Mol. Ref. ber. 69,05.
gef. 69,08.

Ging schon hieraus deutlich genug hervor, dass tatsächlich im Zingiberen sich 3 Doppelbindungen befinden, so ergab eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung noch die folgenden Analysenwerte:

0,1014 g Subst. : 0,3187 g CO_2, 0,1299 g H_2O,
$C_{15}H_{30}$ ber. C : 85,71% H : 14,29%.
gef. C . 85,72„ H : 14,23 „.

b) bicyklisches Zingiberen.

III. Vollständige Hydrierung des Isozingiberens $C_{15}H_{28}$ Tetrahydrozingiberen.

Invertiertes oder regeniertes Isozingiberen wird analog wie das Zingiberen mit Platin und Wasserstoff behandelt. Nach vollständiger Reduktion ergab sich bei der Destillation im Vakuum folgender Kohlenwasserstoff:

$Sdp._{10} = 123—123,5^0$, $d_{20} = 0{,}8822$, $n_D = 1{,}4791$, $\alpha_d = +4^0 36'$.

$C_{15}H_{28}$ Mol. Ref. ber. 66,94.
gef. 66,95.

Analyse:

0,1040 g Subst. : 0,3300 g CO_2, 0,1270 g H_2O
$C_{15}H_{28}$ ber. C : 86,54%, H : 13,46%.
gef. C : 86,54 „, H : 13,57 „.

Versuche zur Herstellung von Halogenwasserstoffanlagerungsprodukten aus den Zingiberen.

a) Monocyklisches Zingiberen.

Analog den Herstellungsweisen der Halogenwasserstoffanlagerungsprodukte in der Terpen- und Sesquiterpenreihe wurde zur Gewinnung solcher Produkte eine Reihe von Versuchen ausgeführt. So wurde zuerst Zingiberen in absolutem Aether gelöst, die Lösung gut in Eiskochsalz gekühlt und gleichzeitig das Gefäss mit einem Gaseinleitungsrohr einerseits und zur Ableitung der überschüssigen Salzsäure mit einem Chlorcalciumrohr andererseits versehen. Alsdann wurde trockenes Salzsäuregas bis zur starken Uebersättigung der Lösung hindurchgeleitet. Die gleichen Versuche wurden mit gewöhnlichem Aether, mit Eisessig und auch mit absolutem Alkohol als Lösungsmittel angesetzt. Die Aufarbeitung dieser Reaktionsprodukte geschah in verschiedener Weise. Einmal wurde die ätherische bezw. alkoholische Lösung nach 3—4 stündigem Stehen, dann eine andere solche Lösung nach 2 tägigem Stehen in Kältemischung in eine Krystallisierschale gegossen und der freiwilligen Verdunstung an der Luft überlassen. Die mehr oder weniger gelbbraunen bis dunkelrot braunen öligen Rückstände wurden mit ganz kaltem absolutem Alkohol angerührt, aber in keinem der Fälle zeigten sich auch nur die geringsten Spuren von Krystallbildung. Ein anderes Mal wurde nach gleich langer Einwirkungsdauer des Chlorwasserstoffgases der Aether unter Benutzung von Siedekapillaren und aufgesetztem Chlorcalciumrohr unter vermindertem Druck ent-

fernt und dann, allerdings mit denselben Misserfolgen wie vorher, der Rückstand mit ganz kaltem Alkohol verrieben. Die weitere Behandlung der mit Eisessig als Lösungsmittel gewonnenen Produkte gestaltete sich von vornherein etwas anders. Auf Zusatz von stark gekühltem verdünnten oder absoluten Alkohol, zu den ebenfalls auf möglichst niederer Temperatur gehaltenen Reaktionsflüssigkeiten schied sich auch stets ein mehr oder weniger dunkel gefärbtes Oel aus, und auch diese öligen Verbindungen konnten durch starkes längeres Reiben mit dem Glasstab nicht in eine krystallinische Form gebracht werden. Nicht einmal ein Beseitigen des Eisessigs analog der Art und Weise wie beim Aether unter vermindertem Druck führte zum Ziel.

Nur bei einem Versuch (3 g Zingiberen waren hierbei in 6 g Eisessig gelöst gewesen und in der üblichen Weise mit Chlorwasserstoffgas behandelt worden) bemerkte ich nach dem Stehenlassen in dem mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr verschlossenen Gefäss am Boden nach ca. 4 Wochen eine dickere ölige Abscheidung, als sonst bei den Versuchen beobachtet worden war. Es gelang auch, aus diesem Oel mit kaltem absolutem Alkohol einige Krystalle zu erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus ganz wenig 90%igem Alkohol den Schmelzpunkt 169—170° zeigten.

b) Bicyklisches Zingiberen.

I. Isozingiberendihydrochlorid $C_{15}H_{24}$ 2 HCl.

2 g Isozingiberen wurden in absolutem Aether gelöst und bis zur Sättigung trockenes HCl eingeleitet. Nach vollständiger Sättigung wurde mehrere Stunden stehen gelassen, alsdann der Aether verdunstet und der Rückstand mit sorgfältig gekühltem absoluten Alkohol angerührt. Häufig krystallisierte die feste Verbindung schon vorher aus und wurde nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol in prachtvollen Krystallen vom Schmelzpunkt 169—170° erhalten. Eine Analyse dieser Verbindung wurde, da sie hauptsächlich zur Identifizierung des Iso-

zingiberens hergestellt worden war und den gleichen Schmelzpunkt wie die von Schreiner & Kremers erhaltene Substanz aufwies, nicht ausgeführt.

II. Isozingiberendihydrobromid $C_{15}H_{24}$ 2 HBr.

Je 2 bis höchstens 5 g Substanz wurden nach gutem Kühlen mit der 4 fachen Menge einer gleichfalls auf tiefer Temperatur sich befindenden gesättigten Eisessigbromwasserstoffsäure behandelt. Indem abwechselnd die ausgefrorenen Eisessig enthaltende Reaktionsmasse bis zum Auftauen geschüttelt und dann wieder abgekühlt worden war, wurden in der Reaktionsmasse weisse, zähe, ölige Klumpen erhalten, die abfiltriert und mit wenig gewöhnlichem Alkohol geschüttelt in Krystalle umgewandelt werden konnten. Nach kurzem Trocknen auf einem Tonteller wurden die vereinigten Krystallisationsprodukte der verschiedenen Ansätze auf dem Wasserbad mit der gerade notwendigen Menge Essigäther zur Lösung gebracht und nach dem Filtrieren durch langsames Erkaltenlassen gleichfalls auf einem warmen Wasserbad die Verbindung in prachtvoll ausgebildeten seidenglänzenden Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt dieses Dihydrobromides lag bei 175°.

Analyse:

0,0875 g Sbst.: 0,0593 g H_2O, 0,1586 g CO_2

$C_{15}H_{26}Br_2$ ber. C : 49,22%, H : 7,12%.

gef. C : 49,42%, H : 7,42%.

Regenerierung des Isozingiberens.

Bei der Abspaltung des Halogenwasserstoffes aus den Anlagerungsprodukten an das bicyklische Zingiberen wurde folgendermassen verfahren:

8,5 g Isozingiberendihydrobromid wurden mit einer gesättigten alkoholischen Kalilösung ca. 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht; das ganze wurde alsdann in einem Schütteltrichter in Wasser gegossen, mit Aether überschichtet und zur besseren Trennung der wässrigen von der

ätherischen Lösung mit 50%iger Schwefelsäure neutralisiert bezw. schwach angesäuert. Nach dem Ablassen der unteren Schicht wurde nochmals mit wenig Wasser nachgewaschen, und die ätherische Schicht nach Entfernung des Waschwassers mit wasserfreiem Ammoniumsulfat durch Schütteln getrocknet. Nach dem Verdunsten der durch ein Filter gegossenen ätherischen Lösung wurde der entstandene Kohlenwasserstoff $^1/_2$ Stunde lang über Natrium in einem Claisenkolben, der gleichzeitig als Rückflusskühler diente, gekocht und alsdann fraktioniert. Es resultierte ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel von den Eigenschaften:

$Sdp._8 = 120—123^0$, $d_{20} = 0{,}9150$, $n_D = 1{,}5034$, $\alpha_d = -41^0$.

$C_{15}H_{24}$ $\overline{|2}$ Mol. Ref. ber. 66,15.
gef. 65,95.

Kondensation von monocyklischem Zingiberen mit Isopren.

25 g Zingiberen und 10 g Isopren wurden 5 Stunden auf 220° im Einschmelzrohr erhitzt. Nach dem Oeffnen desselben und Einbringen des Reaktionsproduktes in einen Fraktionierkolben wurde $^1/_2$ Stunde über Natrium gekocht und dann in folgende Fraktionen zerlegt.

A. $Sdp._{11}$ = bis 100°, $d_{20} = 0{,}8593$, $n_D = 1{,}4768$, $\alpha_d = +2^0 36'$.
B. „ $_{11} = 100—150^0$, „ $= 0{,}8927$, „ $= 1{,}4968$, „ $= +6^0 36'$.
C. „ $_{11} = 150—200^0$, „ $= 0{,}9085$, „ $= 1{,}5037$, „ $= -13^0$.
D. „ $_{11} = 200—330^0$, „ .

A) $Sdp._{11}$ = bis 100°. Diese Fraktion enthält i-Limonen, das von der Polymerisation des Isoprens herrührt.

B) $Sdp._{11} = 100—150^0$. Diese Fraktion enthält das Metazingiberen. Dieselbe wurde mit sämtlichen anderen Sesquiterpenfraktionen, die aus Bombenrohr-Einschlüssen teils von Zingiberen für sich, teils von Zingiberen und Isopren herstammten, vereinigt und nochmals in ein Bombenrohr eingeschlossen, um zu sehen, ob eine weitere Invertierung statthatte. Nach der Fraktionierung, bei der ein

geringer Vorlauf abgetrennt wurde, gingen von den angewandten 17,5 g 15 g innerhalb von 4° über. Dieses Produkt hatte die Daten:

$Sdp._{11} = 128—132°$, $d_{20} = 0{,}8835$, $n_D = 1{,}4960$, $\alpha_d = +10°$.

Es konnten hieraus beim Verarbeiten auf die Halogenwasserstoffanlagerungsprodukte nur einige Krystalle erhalten werden, die nach dem Umkrystallisieren aus 90%igem Alkohol einen Schmelzpunkt von 83° aufwiesen.

Als dann abermals die Sesquiterpenfraktion eines Bombenrohr-Einschlusses von monocyklischem Zingiberen zur weiteren Invertierung mit Eisessig und 50%iger Schwefelsäure nach Bertram und Wahlbaum behandelt wurde, konnte ein Metazingiberen der Eigenschaften erhalten werden:

$Sdp._{15} = 129—133°$, $d_{20} = 0{,}9078$, $n_D = 1{,}5013$, $\alpha_d = +17°$.

$C_{15}H_{24}$ $\overline{|2}$ Mol. Ref. ber. 66,15.
gef. 66,24.

Das flüssige Hydrochlorid, welches isoliert werden konnte, ergab beim Verkochen mit alkoholischem Kali ein bicyklisches Produkt mit den Werten:

$Sdp._{17} = 133-137°$, $d_{20} = 0{,}9062$, $n_D = 1{,}4979$, $\alpha_d = +10°36'$.

$C_{15}H_{24}$ $\overline{|2}$ Mol. Ref. ber. 66,15.
gef. 65,96.

Dieses Metazingiberen wurde mit Platin und Wasserstoff reduziert und zeigte sich nach dem Aufarbeiten und Reinigen durch Kochen über Natrium als vollständig identisch mit dem Tetrahydrozingiberen, welches das bicyklische Isozingiberen beim Behandeln auf die gleiche Weise geliefert hatte. Es seien hier die Daten dieses hydrierten Metazingiberens angegeben:

$Sdp._{15,5} = 133$ 136°, $d_{21} = 0{,}8827$, $n_D = 1{,}4795$, $\alpha_d = +6°36'$.

Analyse:

0,1005 g Subst.: 0,3187 g CO_2 0,1204 g H_2O

$C_{15}H_{28}$ ber. C : 86,54% H : 13,46%.
gef. C : 86,48 „ H : 13,41 „ .

C) $Sdp._{11} = 150 - 200°$. Diese Fraktion enthält ein Diterpen $C_{20}H_{32}$, das zweifellos herrührt von der Kondensierung des Isoprens mit Zingiberen. Dieses Diterpen dürfte bicyklisch sein.

D) $Sdp._{11} = 200—310°$. Diese letzte Fraktion, die das Dizingiberen enthält, wurde nochmals fraktioniert und zeigte als Hauptanteil ein schweres Oel, das zwischen 270 und 310° bei 11 mm Druck überging. Dasselbe hatte folgende Daten:

$Sdp._{11} = 200$ 315° (Hauptmenge 270—310°) $d_{21} = 0{,}9287$
$n_D = 1{,}5187$, α_d = ca. —5°.
$C_{30}H_{48}$ $\overline{|5}$ Mol. Ref. ber. 133,8.
gef. 133,3.

Wenn auch bei den höheren Reihen der Kohlenwasserstoffe die Mol. Ref. an Zuverlässigkeit verliert, so deutet die gefundene Zahl immerhin auf das Vorhandensein des Disesquiterpens $C_{30}H_{48}$ hin, zumal auch die Dichte und der Brechungsexponent gute Uebereinstimmung mit den zu erwartenden Werten zeigten. Bei einem Versuch, aus diesem $C_{30}H_{48}$ ein Hydrochlorid zu erhalten, gelang es nur, ziemlich hellgelb gefärbte, sehr zähflüssige Produkte zu isolieren. Es konnte jedoch aus dem Hydrochlorid die Salzsäure nach der üblichen Methode mit alkoholischer Kalilauge abgespalten werden, und der hierbei entstandene Körper stimmte in seinen Daten sehr gut mit dem ursprünglichen Dizingiberen überein.

$Sdp._{13} = 270—290°$ (Hauptanteil 270—275°) $d_{21} = 0{,}9290$,
$n_D = 1{,}5194$, $\alpha_d = -7°$.
$C_{30}H_{48}$ $\overline{|5}$ Mol. Ref. ber. 133,8.
gef. 133,4.

Ozonisierung des bicyklischen Isozingiberens.

Je ca. 25 g Isozingiberen wurden in 50 g Eisessig gelöst und mit durch einen Siemens & Halske'schen Ozonapparat entwickeltem und gereinigtem Ozon solange behandelt, bis eine herausgenommene Probe mit Brom nicht

mehr reagierte, d. h. die braune Färbung des Broms bestehen blieb. Die Ozonisierung war auf diese Weise durchschnittlich in 14 Stunden beendet.

In einem Rundkolben von 1 Liter Inhalt wurde alsdann jede solche Portion noch mit 60 g Eisessig und 10 g destilliertem Wasser versetzt und über freier Flamme am Rückflusskühler verkocht. Wie die Erfahrung lehrte, erwies sich ein derartiges Gemisch von 11 Teilen Eisessig und 1 Teil Wasser als für die Zersetzung am geeignetsten. Dieselbe begann, was durch ein durch den Kühler eingeführtes Thermometer jedes Mal kontrolliert werden konnte, bei 85° unter starker Gasentwickelung und gleichzeitig rapid bis auf 108° ansteigender Temperatur. Von diesem Zeitpunkt an wurde noch 25 Minuten mit kleiner Flamme auf der gleichen Temperatur gehalten, dann der Kolben nach Entfernen von der Apparatur gekühlt und der Eisessig mit dem Wasser bei einer Wasserbadtemperatur von höchstens 60° im Vakuum entfernt. Wurde nun der Rückstand im Kolben mit Aether aufgenommen und in einen Schütteltrichter mit Wasser gegossen, so konnten durch Soda die sauren Anteile in die Natriumverbindungen, d. h. in die wasserlöslichen und ätherunlöslichen Verbindungen umgewandelt werden.

Die weitere Trennung geschah in folgender Weise: Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung, die die indifferenten Anteile enthielt, wurden dieselben im Vakuum jedes Mal einer Destillation unterworfen.

Indifferentes.

1) $Sdp._{12} = 145—200°$,
2) $Sdp._{12} = 95—220°$,
3) $Sdp._{15} = 145—240°$,
4) $Sdp._{13} = 105—240°$.

Als hierauf die sodaalkalische Lösung mit 50%iger Schwefelsäure angesäuert und wiederum ausgeäthert wurde, verblieben nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels die

Säuren und gelangten gleichfalls zu einer Vakuumdestillation.

Säuren.

1) $Sdp_{13} = 200 - 250^0$
2) $Sdp._{14} = 195—250^0$
3) $Sdp._{17} = 175 - 255^0$
4) $Sdp._{14} = 165—265^0$.

Auf diese Weise wurden aus insgesamt 37,5 g Bicyklozingiberen 13,5 g indifferente und 14,1 g saure Produkte gewonnen.

Verarbeitung der indifferenten Anteile.

Aus den verschiedenen Präparatengläsern, in denen sich die indifferenten Ozonisierungsprodukte befanden, wurden dieselben zur Befreiung von in ihnen enthaltenen sauren Anteile mit Sodalösung ausgeschüttelt und dann in Aether aufgenommen und einer fraktionierten Destillation unterworfen:

1) $Sdp._{11} = 80—100^0$ (ca. $^1/_4$ g) -140^0 (ca. $^1/_2$ g)
$d_{20} = 0{,}9823$, $n_D = 1{,}4714$, $\alpha_d = +12^0$.

Analyse:

0,1000 g Sbst.: 0,2693 g CO_2, 0,0916 g H_2O
C : 73,45% H : 10,17%.

2) $Sdp._{11} = 140—175^0$ (ca. 2 g)
$d_{20} = 1{,}029$, $n_D = 1{,}4918$, $\alpha_d = +6^0 24'$.

Analyse:

0,1030 g Sbst.: 0,2777 g CO_2, 0,0875 g H_2O
C : 73,53% H : 9,65%.

3) $Sdp._{11} = 175—220^0$, (Hauptmenge 185—195° (ca. 7 g)),
$d_{20} = 1{,}082$, $n_D = 1{,}4981$, $\alpha_d = +4^0$.

Analyse:

0,1007 g Sbst.: 0,2527 g CO_2, 0,0830 g H_2O
C : 70,34% H : 9,15%.

In den ersten beiden Anteilen konnte auf ein Diketon der Formel $C_{15}H_{22}O_2$ mit einem Gehalt an C = 74,3%

H = 10,5% geschlossen werden. Die dritte Fraktion entsprach einem Diketoaldehyde der Formel $C_{14}H_{22}O_3$ mit C = 71,8%, H = 9,4%. Mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat konnte in beiden Fällen nur ein öliges Semicarbazon erhalten werden.

Verarbeitung der sauren Anteile.

Die sauren Anteile wurden aus den zur Aufbewahrung dienenden Präparatengläsern mit konzentrierter Sodalösung herausgelöst und die alkalische Lösung zur Trennung von vorhandenen indifferenten Produkten zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Hierauf wurde die Sodalösung, die die Natriumsalze der Säuren enthalten musste, mit frischem Aether überschichtet und angesäuert, und die nunmehr die freien Säuren enthaltende ätherische Lösung auf dem Dampfbad eingeengt. Der Rückstand wurde alsdann im Vakuum fraktioniert.

1) $Sdp._{11}$ = 170—210° (2 g)

Analyse:

0,1105 g Subst.: 0,2659 g CO_2, 0,0866 g H_2O

C : 65,63% H : 8,71%.

2) $Sdp._{11}$ = 210—250° (Hauptmenge 230—240°) (4,8 g)

Analyse:

0,1105 g Sbst.: 0,2672 g CO_2, 0,0862 g H_2O,

C : 65,95% H : 8,66%.

Die erste Säure stellte ein zähes, gelbes Produkt dar. Sie enthielt die Ketocarbonsäure, $C_{12}H_{18}O_3$. Die zweite Säure, gleichfalls ein gelbes, zähes Reaktionsprodukt, enthielt die Diketocarbonsäure, $C_{14}H_{22}O_4$.

ad Fraktion 1) **Silbersalz.**

2,0 g Säure wurden mit n. Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator genau neutralisiert. Es wurden hierzu 11,5 ccm = 0,46 g NaOH verbraucht. Alsdann wurde die Lösung filtriert und mit etwas mehr als der berechneten Menge $AgNO_3$ (1,34 g) versetzt.

Es schied sich hierbei unter gutem Rühren sofort ein weisses Silbersalz aus, das ca. 5 Minuten wegen seiner grossen Lichtempfindlichkeit ins Dunkle gestellt wurde, dann von seinem Lösungsmittel schnell abgesaugt, einmal nach dem guten Zusammenpressen mit destilliertem Wasser gewaschen, auf Ton gestrichen und über Nacht im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknet wurde.

Methylester der Säure.

Am anderen Morgen wurden 1,6 g Silbersalz mit gepulvertem Bimstein vermischt und mit der 5 fachen Menge Jodmethyl 1 Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Aether aufgenommen und vom Bimstein und ausgeschiedenem Jodnatrium filtriert, mit Sodalösung geschüttelt, um unverändert gebliebene Säure zu entfernen, und nach dem Abdunsten des Aethers im Vakuum destilliert. Der Methylester stellte eine hellgelbe, bewegliche Flüssigkeit dar:

$Sdp._{11} = 130-150°$, $d_{20} = 1{,}0145$, $n_D = 1{,}4716$, $\alpha_d = +24°24'$.

Analyse:

0,1013 g Sbst.: 0,2574 g CO_2, 0,833 g H_2O

$C_{13}H_{20}O_3$ ber. C : 69,6% H : 8,9%.

gef. C : 69,30% H : 9,13%.

ad Fraktion 2) **Silbersalz.**

4,8 g Säure wurden, wie unter ad Fraktion 1) angegeben, mit $AgNO_3$ in das Silbersalz umgesetzt. Ausbeute: 4,2 g.

Methylester der Säure.

Die 4,2 g Silbersalz wurden in gleicher Weise wie bei ad Fraktion 1) mit Jodmethyl in den Ester übergeführt. Der Ester war gleichfalls eine hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit.

1) $Sdp._{11} = 145—170^0$ (ca. $^3/_4$ g) Vorlauf.
2) $Sdp._{11} = 170—190^0$ (ca. $^1/_2$ g)
$d_{20} = 1{,}0509$, $n_D = 1{,}4819$, $\alpha_d = +5^0$.

Analyse:

0,1008 g Sbst.: 0,2481 g CO_2, 0,0833 g H_2O
$C_{15}H_{24}O_4$ ber. C : 67,16% H : 8,96%.
gef. C : 67,13 „ H : 9,25 „.

Monocyklisches Zingiberennitrosit $C_{15}H_{24}N_2O_3$.

2 g Zingiberen wurden in dem 10 fachen Volumen Petroläther gelöst und in einer Kältemischung gekühlt, alsdann wurde die Lösung mit dem dem angewandten Zingiberen entsprechenden Volumen einer gesättigten Natriumnitritlösung versetzt und mit dem gleichen Volumen Eisessig in Reaktion gebracht. Beim Schütteln der sorgfältigst gekühlten Reaktionsmasse erstarrte dieselbe fast momentan. Es wurde sofort abfiltriert, der Filterinhalt ganz kurze Zeit auf einem Tonteller zur Entfernung öliger Anteile abgestrichen, dann sofort in der Kälte mit Methylalkohol gelöst und von etwa ungelöst gebliebenen Anteilen filtriert. Beim darauf folgenden Entfernen des Methylalkohols durch Verdunstenlassen in einem evakuierten Exsiccator schied sich das Nitrosit in langen, feinen, glänzenden, weissen Nadeln aus. Dieselben zeigten den von Schreiner und Kremers angegebenen Schmelzpunkt 97—98°.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1) Das Zingiberen ist ein Butadien und zwar ein monocyklisches mit 3 Doppelbindungen, von denen die eine Doppelbindung im Kern, die beiden anderen in der Seitenkette liegen.

2) Das monocyklische Zingiberen lässt sich mit Natrium und Alkohol zu einem monocyklischen Dihydrozingiberen $C_{15}H_{26}$ reduzieren.

3) Das monocyklische Zingiberen gibt mit Platin und Wasserstoff ein monocyklischrs Hexahydrozingiberen $C_{15}H_{30}$.

4) Das monocyklische Zingiberen lässt sich invertieren zu einem bicyklischen zweifach ungesättigten Isozingiberen; es lässt sich aus den Dihalogenwasserstoffanlagerungsprodukten in voller Reinheit wieder abscheiden.

5) Das bicyklische Isozingiberen lässt sich durch Platin und Wasserstoff zu einem Tetrahydrozingiberen $C_{15}H_{28}$ reduzieren und gehört somit in die Reihe des Selinens, Cadinens, Caryophyllens und Guajens mit Naphtalintypus.

6) Das bisher als direktes Derivat des Zingiberens angesehene Identifizierungsprodukt $C_{15}H_{24}$ 2 HCl hat nicht mehr die Konstitution des Zingiberens, sondern gehört zum bicyklischen Isozingiberen.

7) Das aus dem Zingiberen hergestellte Nitrosit gehört dem monocyklischen und nicht dem bicyklischen System an.

8) Das Isozingiberen steht zum Zingiberen im selben Verhältnis wie das Limonen zum Myrcen.

9) Das Butadienzingiberen lässt sich genau so wie die Butadiene Isopren und Myrcen durch Erhitzen invertieren

und polymerisieren und zwar entsteht in diesem Falle unter anderem Metazingiberen und das Dizingiberen $C_{30}H_{48}$.

10) Das Metazingiberen, die rechtsdrehende Modifikation des Zingiberens, lässt sich durch Platin und Wasserstoff zu demselben Tetrahydroprodukt reduzieren wie das Isozingiberen, ist also auch bicyklischer Natur.

Vorliegende Arbeit wurde im organ.-chem. Institut der Kgl. Technischen Hochschule zu Breslau ausgeführt.

Es drängt mich, auch an dieser Stelle Herrn

Professor Dr. phil. F. W. Semmler,

auf dessen gütige Veranlassung diese Untersuchungen vorgenommen wurden, für das mir entgegengebrachte Wohlwollen, wie auch für seine stets bereitwillig gewährte Unterstützung mit Rat und Tat, meinen aufrichtigen Dank zum Ausdruck zu bringen.

Ferner sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem früheren Lehrer Herrn

Geh. Hofrat Prof. Dr. phil. E. von Meyer, Dresden

für sein mir in so reichem Masse während meiner Studienzeit bezeigtes Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die Firma Schimmel & Co. in Miltitz b. Leipzig ermöglichte mir durch Ueberlassung des Ingberöls meine Untersuchungen. Ich spreche ihr hierfür meinen verbindlichsten Dank aus.

Breslau, den 26. Juli 1913.